

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-001532

(43)Date of publication of application : 07.01.2000

(51)Int.Cl.

C08G 63/78
C08G 69/28
G03G 9/087
G03G 9/08

(21)Application number : 10-168892

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 16.06.1998

(72)Inventor : KAWACHI HIROYUKI
UENO TETSUYA

(54) BINDER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a binder having improved compatibility with a wax and comprising a polycondensation resin having residues of a wax having ester groups and/or amide groups.

SOLUTION: 100 pts.wt. monomer of a polycondensation resin selected among a polyester, a polyester polyamide, a polyamide, etc., is reacted with 0.5-50 pts.wt. wax having at least one type of condensible groups and selected among a vegetable wax, a montan acid ester wax, and an amide wax and/or hydrolyzate thereof at 150-230° C in an atmosphere of nitrogen to obtain a binder comprising a polycondensation resin having residues of a wax having ester groups and/or amide groups and having a glass transition temperature of 40-80° C and a softening point of 50-80° C. 100 pts.wt. binder is mixed with 5-50 pts.wt. wax having ester groups and/or amide groups and, optionally, a colorant, a fine magnetic powder, etc., and the resultant mixture is melt-kneaded, cooled, ground, and classified to obtain an electrophotographic toner having a mean particle diameter of 5-15 μ m.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The binder which is a binder which consists of condensation polymerization system resin which has wax residue, and is the residue of the wax with which said wax residue has an ester group and/or an amide group.

[Claim 2] The binder according to claim 1 which is resin with which condensation polymerization system resin carries out the polymerization of the monomer, and is obtained under existence of the wax which has an ester group and/or an amide group, and/or its hydrolyzate.

[Claim 3] The binder according to claim 1 or 2 whose condensation polymerization system resin is polyester, a polyester polyamide, or a polyamide.

[Claim 4] claims 1-3 which are one or more sorts chosen from the group which a wax becomes from a vegetable system wax, montanoic acid ester wax, and an amide wax -- either -- the binder of a publication.

[Claim 5] a claim -- the toner for electrophotography which comes to contain the binder of a publication one to 4 either.

[Claim 6] The toner for electrophotography according to claim 5 which is made to carry out 5-50 weight section mixing of the wax which has an ester group and/or an amide group to the binder 100 weight section, and is obtained.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the toner for electrophotography containing a binder and this binder.

[0002]

[Description of the Prior Art] At the fixing process of the copying machine of an electrophotography method, although the heat-and-pressure force fixing method with a heat roll etc. is used widely, it is easy to produce the so-called offset phenomenon.

[0003] In order to prevent this phenomenon, release agents, such as silicone oil, are applied to the front face of a heat roll, but an anchorage device is large, and since it not only becomes cost quantity, but becomes complicated, it also becomes the cause of a trouble.

[0004] in order to improve it, the toner which blended the wax is proposed -- **** (JP,5-341557,A, JP,50-81342,A, etc.) -- since it lacks in compatibility with a wax, it is difficult the binder in a binder to distribute homogeneity and stability, after long-term use, its change of the amount of electrifications is large, and a greasing generates it.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the toner for electrophotography containing a binder and this binder excellent in compatibility with a wax.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The summary of this invention is a binder which consists of condensation polymerization system resin which has wax residue, and is related with the toner for electrophotography which comes to contain the binder which is the residue of the wax with which said wax residue has an ester group and/or an amide group, and this binder.

[0007]

[Embodiment of the Invention] The resin which constitutes the binder of this invention is condensation polymerization system resin which has wax residue. The wax residue in this specification is residue of a wax which has an ester group and/or an amide group (henceforth a condensation radical), and, specifically, fatty-acid residue, alcohol residue, amine residue, etc. are mentioned.

[0008] The wax which has for example, a condensation radical and/or its hydrolyzate, and by [which perform an ester exchange reaction etc.] carrying out the polymerization of the monomer under existence of a wax preferably, it can depend especially, or the mixture of condensation polymerization system resin and this wax can be heated, and condensation polymerization system resin can be obtained. In this invention, the approach of the point which can introduce wax residue into resin efficiently to the former is desirable.

[0009] In this invention, the polymerization reaction of the monomer of condensation polymerization system resin can be performed by mixing the wax which has the monomer of condensation polymerization system resin, and a condensation radical for example, under nitrogen-gas-atmosphere mind, and heating at 150-230 degrees C. In addition, although it may add to a monomer at the time of a polymerization reaction, it may add in the middle of the reaction after polymerization reaction initiation or the time of a polymerization reaction to the

time of termination may add continuously or intermittently, since the rate of denaturation is raised, it is desirable [the wax which has a condensation radical] to add in early stages of a polymerization reaction. In this invention, since the wax residue which has a condensation radical uses the wax modified resin used as one constituent of resin, the binder excellent in compatibility with the wax added at the time of toner preparation can be offered.

[0010] In this invention, as a monomer of condensation polymerization system resin, monomers, such as polyester, a polyester polyamide, and a polyamide, are desirable, and the monomer of polyester is more desirable from the point of fixable and coloring agent dispersibility in these.

[0011] As a monomer of polyester, the alcoholic component more than divalent and carboxylic-acid components, such as carboxylic-acid [more than divalent], carboxylic anhydride, and carboxylic-acid low-grade alkyl (carbon numbers 1-3) ester, are used.

[0012] Alcoholic desirable divalent components are the alkylene (carbon number 2 or 3) oxide addition product (1-10 average addition mol) of bisphenol A, ethylene glycol, propylene glycol, 1, 6-hexandiol, bisphenol A, hydrogenation bisphenol A, etc.

[0013] The alcoholic components more than trivalent [desirable] are a sorbitol, 1, 4-sorbitan, pentaerythritol, glycerol, trimethylol propane, etc.

[0014] Moreover, as a divalent carboxylic-acid component, an anhydride, alkyl (carbon numbers 1-3) ester, etc. of the succinic acids permuted by the alkyl group or alkenyl radical of various dicarboxylic acid and carbon numbers 1-20 and these acids are mentioned, and they are a maleic acid, a fumaric acid, a terephthalic acid, an adipic acid, isophthalic acid, and the succinic acid permuted by the alkenyl radical of carbon numbers 2-20 preferably.

[0015] The carboxylic-acid components more than trivalent [desirable] are 1, 2, and 4-benzene tricarboxylic acid (trimellitic acid) and its acid anhydride, alkyl (carbon numbers 1-3) ester, etc.

[0016] In addition, an alcoholic univalent component or a univalent univalent carboxylic-acid component little for molecular-weight adjustment may be used.

[0017] In case the polymerization of these monomers is carried out, in order to promote a reaction, esterification catalysts, such as oxidation dibutyl tin, may be used suitably.

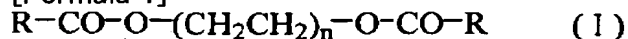
[0018] Moreover, as an amine system monomer for forming the amide component in a polyester polyamide or a polyamide, various well-known polyamine, an amino carboxylic acid, amino alcohol, a lactam, etc. are mentioned, and they are ethylenediamine, a hexamethylenediamine, xylylene diamine, and epsilon caprolactam preferably.

[0019] In this invention, although the wax which has a condensation radical will not be especially limited if it has these functional groups, it is desirable that they are one or more sorts chosen from the group which consists of a vegetable system wax, montanoic acid ester wax, and an amide wax. In addition, a wax is the ester which consists of a higher fatty acid of 12-40, and the alcohol or the amine preferably represented by the alcohol of 12-40 univalent [high-class] or divalent ten or more carbon numbers, or an amide preferably ten or more carbon numbers, and the hydrolyzate, and a wax and the mixture of the hydrolyzate may be used instead of these waxes in this invention. In addition, as hydrolyzate of a wax, a carboxylic acid, alcohol, or an amine etc. which constitutes a condensation radical content wax is mentioned, for example.

[0020] As a vegetable system wax, for example "Carnauba wax No. 1 powder", A "candelilla wax" (above, Kato Traveling-abroad Import), "jojoba oil", "Hydrogenation jojoba oil" (above, Make from scent Shigeki), "R-WAX" (product made from Ogura Composition Industry), "rice wax No.1", "rice wax RX-100", "Rice wax L-301-J" "rice wax F-1" "rice wax Commercial items, such as M-200", "wax" (above, Product made from the Noda Wax), and "Generol 122" (Henkel Hakusui import), are mentioned.

[0021] Generally montanoic acid ester wax is a general formula (I). : [0022]

[Formula 1]



[0023] It has the structure expression expressed with (R shows the alkyl group of carbon numbers 27-31 among a formula, and n shows five or more numbers). For example, "ester wax E", "ester wax X22", "ester wax F" "Ester wax KP", "ester wax KP301", "ester wax KPS", Commercial items, such as "ester wax KSL", "ester wax KSS", "ester wax KFO", "ester wax

U", "ester wax VP CSnew", and "ester wax KST" (above, Hoechst A.G. make), are mentioned. [0024] As an amide wax, "LEO MAIDO S-2310", "LEO MAIDO S-6500", "LEO MAIDO S-2600", "LEO MAIDO S-4500", "LEO MAIDO S-6800" (above, Kao Corp. make), etc. are mentioned, for example.

[0025] As for the amount of [at the time of resin manufacture of the wax which has a condensation radical, and its hydrolyzate used], it is preferably desirable that they are below 30 weight sections preferably below 50 weight sections from a viewpoint of blocking resistance more than 1 weight section more than the 0.5 weight sections from a viewpoint of compatibility with the wax back-**(ed) to the monomer 100 weight section of condensation polymerization system resin.

[0026] It is desirable from a blocking resistance and low-temperature fixable point that the softening temperature of resin is 50-80 degrees C; and a glass transition point is 40-80 degrees C.

[0027] The toner for electrophotography of this invention is a toner containing the binder of this invention which consists of resin obtained by doing in this way.

[0028] The toner for electrophotography of this invention can be manufactured by the approach better known than the former, such as the kneading grinding method, the spray-drying method, and a polymerization method. For example, although melting kneading is carried out with a direct-vent-system kneader, one shaft, or a biaxial extruder and the approach of pulverizing [is cooled and] and classifying is mentioned after mixing a binder, a coloring agent, an additive, etc. to homogeneity with mixers, such as a ball mill, a plasticizer etc. may be further added if needed on the front face of the obtained toner. In addition, as an additive, reinforcing fillers, such as the magnetic substance, such as an electric charge control agent and a ferrite, a conductive regulator, an extender, and fibrous material, an antioxidant, a release agent, etc. are mentioned. As for the mean particle diameter of a toner, it is usually desirable that it is about 5-15 micrometers.

[0029] To the toner for electrophotography of this invention, it is desirable that addition content of the wax is carried out as a release agent. The resin which constitutes the binder used for the toner for electrophotography of this invention is because homogeneity can be distributed in a binder, even if it excels in compatibility with the wax added remarkably, and adds a lot of waxes and mixes to a binder, since it is wax modified resin.

[0030] Although for example, an olefin system wax, a paraffin series wax, etc. are sufficient as the wax as a release agent used for the toner for electrophotography of this invention, the wax which has a polar group from a viewpoint which raises compatibility more especially the wax used for the denaturation of a binder, and its wax which has the same condensation radical are desirable. As for this wax, it is desirable to be preferably added below 30 weight sections below 50 weight sections from a viewpoint of the life of a developer more than 10 weight sections to the binder 100 weight section more than 5 weight sections from a viewpoint on an offset-proof disposition.

[0031] As a nonmagnetic one component system developer, it mixes with a carrier and the toner for electrophotography of this invention is used as a developer of binary system, when magnetic-substance impalpable powder is contained and magnetic-substance impalpable powder as a developer is not contained independently.

[0032]

[Example] The glass transition point, the acid number, and softening temperature which are indicated by the example were measured according to the approach shown below.

[0033] [Glass transition point] It measures by part for programming-rate/ of 10 degrees C using a differential scanning calorimeter (the SEIKO electronic industry company make, DSC210).

[0034] [Softening temperature] Let temperature into which the one half of a sample flows be softening temperature using a quantity-ized type flow tester (the Shimadzu make, CFT-500) (sample: a part for 1g, and programming-rate:6-degree-C/, load:20 kg/cm2, nozzle:1mmphix1mm).

[0035] Example 1 polyoxypropylene (2.2) -2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane 2450g, 185g [of iso dodecenyl succinic anhydrides], 980g [of terephthalic acids], and dibutyl tin oxide 8g,

And vegetable system wax ("carnauba wax No. 1 powder" Kato Traveling-abroad Import) 181g (they are 5 weight sections to the monomer 100 weight section) is made to react at 230 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind, and it is ASTM. When the softening temperature based on E28-67 amounts to 110 degrees C The reaction was ended. Let the obtained resin be Resin A. The glass transition point of Resin A was 55.0 degrees C, and softening temperature was 107 degrees C.

[0036] Example 2 polyoxypropylene (2.2) -2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane 1700g, Polyoxyethylene (2.2) -2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane 700g, 80g of adipic acids, 725g of isophthalic acid, 310g of 1,2,4-benzenetricarboxylic acid, dibutyl tin oxide 9g and montanoic acid ester wax ("ester wax E" --) the Hoechst A.G. make -- 351g (they are 10 weight sections to the monomer 100 weight section) is reacted at 230 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind -- making -- ASTM Time of the softening temperature based on E28-67 amounting to 120 degrees C The reaction was ended. Let the obtained resin be Resin B. The glass transition point of Resin B was 52.5 degrees C, and softening temperature was 145 degrees C.

[0037] Example 3 polyoxypropylene (2.2) -2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane 2200g, Polyoxyethylene (2.2) -2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane 230g, 1050g [of terephthalic acids], 95g [of iso dodecenyl succinic anhydrides], and dibutyl tin oxide 9g After checking that made it react at 230 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind, and the grain of a terephthalic acid has disappeared When the softening temperature which added vegetable system wax ("carnauba wax No. 1 powder" Kato Traveling-abroad Import) 429g (they are 12 weight sections to the monomer 100 weight section), and was based on ASTM E 28-67 amounts to 115 degrees C The reaction was ended. Let the obtained resin be Resin C. The glass transition point of Resin C was 53.0 degrees C, and softening temperature was 105 degrees C.

[0038] In example of comparison 1 example 1, Resin D was obtained like the example 1 except having not used a vegetable system wax. The glass transition point of Resin D was 60 degrees C, and softening temperature was 112 degrees C.

[0039] In example of comparison 2 example 2, Resin E was obtained like the example 2 except having not used montanoic acid ester wax. The glass transition point of Resin E was 58 degrees C, and softening temperature was 148 degrees C.

[0040] Preliminary mixing of the ingredient of a presentation ratio (weight ratio) shown in Table 1 was carried out with the Henschel mixer, using example resin A-E of toner manufacture as a binder, it kneaded with the biaxial extruder, and the unsettled toner with a mean particle diameter of 8 micrometers was obtained through grinding and a classification process after cooling. The obtained unsettled toner 100 weight section was made to carry out mixed adhesion of the hydrophobic silica (made in [Wacker Chemical], H-2000) 0.1 weight section with a Henschel mixer, and toners 1-4 and the comparison toners 1 and 2 were obtained.

[0041]

[Table 1]

	ト ナ ー				比較トナー	
	1	2	3	4	1	2
樹 脂 A	100		100			
樹 脂 B		100				
樹 脂 C				100		
樹 脂 D					100	
樹 脂 E						100
カーボンブラック「#44」 ¹⁾	7	7	7	7	7	7
ネトロソ S-34 ²⁾	2	2		2	2	2
ネトロソ N-07 ²⁾			2			
カルナバワックス ³⁾	10			20	10	
エステルワックスE ⁴⁾		10	10			10

- 1) 三菱化学（株）製
- 2) オリエント化学工業（株）製
- 3) （株）加藤洋行輸入
- 4) ヘキスト社製

[0042] example of trial 1 toners 1-4 and the comparison toner 1, 2 of each 39 weight section, and the globular form ferrite powder (mean particle diameter of 100 micrometers) 1261 weight section covered with styrene-methylmethacrylate resin were mixed, and each developer was obtained. Then, using the electrophotography copying machine (what set [second] up the rotational speed of a fixing roller in 255mm /, made adjustable heating roller temperature in an anchorage device, and removed the oil coater) of marketing which carried the photo conductor of an amorphous selenium in the developer of toners 1, 2, and 4 and the comparison toners 1 and 2, and carried the photo conductor of an organic photo conductor in the developer of a toner 3, each image **** was performed and print durability was evaluated.

[0043] [Print durability] **=proof [500,000 sheet] under ordinary temperature normal relative humidity [23 degrees C, (relative humidity RH) 50%] and high-humidity/temperature [35 degrees C, RH85%] was performed, and change of the amount of electrifications and image quality was evaluated. In addition, the amount of electrifications was measured using the amount measuring instrument of electrifications by the blowing off method (the product made from EPPINGU, Q/m meter), and viewing estimated image quality. Each result is shown in Table 2.

[0044]

[Table 2]

	初期トナーの 帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	帯電量変化 ($\mu\text{C/g}$)		画 質	
		常温常湿	高温高湿	常温常湿	高温高湿
トナー 1	-18.5	0	+1	50万枚目 も良好	50万枚目 も良好
トナー 2	-19.3	+1	+1	50万枚目 も良好	50万枚目 も良好
トナー 3	+17.9	-2	-3	50万枚目 も良好	50万枚目 も良好
トナー 4	-20.2	+1	+1	50万枚目 も良好	50万枚目 も良好
比較トナー 1	-17.3	+10	+15	3万枚で 地汚れ発生	5千枚で 地汚れ発生
比較トナー 2	-18.5	+11	+17	1万枚で 地汚れ発生	2千枚で 地汚れ発生

[0045] Moreover, toners 1-4 were excellent also in fixable (image concentration, fixing temperature region).

[0046]

[Effect of the Invention] It became possible to offer the binder excellent in compatibility with a wax by this invention. Therefore, the toner for electrophotography containing this binder is excellent also in print durability.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-1532

(P2000-1532A)

(43) 公開日 平成12年1月7日(2000.1.7)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 0 8 G 63/78

C 0 8 G 63/78

2 H 0 0 5

69/28

69/28

4 J 0 0 1

G 0 3 G 9/087

G 0 3 G 9/08

3 2 1

4 J 0 2 9

9/08

3 3 1

3 6 5

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平10-168892

(22) 出願日

平成10年6月16日(1998.6.16)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 川地 宏之

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(72) 発明者 上野 哲也

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(74) 代理人 100095832

弁理士 細田 芳徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結着剤

(57) 【要約】

【課題】 ワックスとの相溶性に優れた結着剤及び該結着剤を含有した電子写真用トナーを提供すること。

【解決手段】 ワックス残基を有する縮重合系樹脂よりなる結着剤であって、前記ワックス残基がエステル基及び／又はアミド基を有するワックスの残基である結着剤、並びに該結着剤を含有してなる電子写真用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ワックス残基を有する縮重合系樹脂よりなる結着剤であって、前記ワックス残基がエステル基及び／又はアミド基を有するワックスの残基である結着剤。

【請求項2】 縮重合系樹脂がエステル基及び／又はアミド基を有するワックス及び／又はその加水分解物の存在下で、モノマーを重合させて得られる樹脂である請求項1記載の結着剤。

【請求項3】 縮重合系樹脂がポリエステル、ポリエステル・ポリアミド又はポリアミドである請求項1又は2記載の結着剤。

【請求項4】 ワックスが植物系ワックス、モンタン酸エステルワックス及びアミドワックスからなる群より選択された1種以上である請求項1～3いずれか記載の結着剤。

【請求項5】 請求項1～4いずれか記載の結着剤を含有してなる電子写真用トナー。

【請求項6】 エステル基及び／又はアミド基を有するワックスを、結着剤100重量部に対して、5～50重量部混合させて得られる請求項5記載の電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、結着剤及び該結着剤を含有した電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真方式の複写機の定着工程では、ヒートロール等による熱圧力定着方式が広く使用されているが、いわゆるオフセット現象が生じ易い。

【0003】 この現象を防止するため、ヒートロールの表面にシリコンオイル等の離型剤が塗布されているが、定着装置が大きく、コスト高となるばかりでなく、複雑になるためトラブルの原因にもなる。

【0004】 それを改善するため、ワックスを配合したトナーが提案されている（特開平5-341557号公報、特開昭50-81342号公報等）が、結着剤はワックスとの相溶性に欠けるため、結着剤中に均一かつ安定に分散させることは困難であり、長期使用後には、帯電量の変化が大きく、地汚れが発生する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、ワックスとの相溶性に優れた結着剤及び該結着剤を含有した電子写真用トナーを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の要旨は、ワックス残基を有する縮重合系樹脂よりなる結着剤であって、前記ワックス残基がエステル基及び／又はアミド基を有するワックスの残基である結着剤、及び該結着剤を含有してなる電子写真用トナーに関する。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明の結着剤を構成する樹脂は、ワックス残基を有する縮重合系樹脂である。本明細書におけるワックス残基とは、エステル基及び／又はアミド基（以下、縮合基という）を有するワックスの残基であり、具体的には、例えば、脂肪酸残基、アルコール残基、アミン残基等が挙げられる。

【0008】 縮重合系樹脂は、例えば、縮合基を有するワックス及び／又はその加水分解物、好ましくはワックスの存在下でモノマーを重合させることにより、又は縮重合系樹脂と該ワックスの混合物を加熱し、エステル交換反応等を行うことにより、得ることができる。本発明においては、効率よくワックス残基を樹脂中に導入できる点から、前者の方法が好ましい。

【0009】 本発明において、縮重合系樹脂のモノマーの重合反応は、例えば、窒素雰囲気下、縮重合系樹脂のモノマー、縮合基を有するワックス等を混合し、150～230℃に加熱することにより、行うことができる。なお、縮合基を有するワックスは、重合反応当初にモノマーに添加しても、重合反応開始後の反応途中で添加しても、重合反応当初から終了時まで連続的又は断続的に添加してもよいが、変性率が高められるため、重合反応初期に添加するのが好ましい。本発明では、縮合基を有するワックス残基が樹脂の一構成成分となったワックス変性樹脂を用いるため、トナー調製時に添加されるワックスとの相溶性に優れた結着剤を提供することができる。

【0010】 本発明において、縮重合系樹脂のモノマーとしては、ポリエステル、ポリエステル・ポリアミド、ポリアミド等のモノマーが好ましく、これらの中では定着性及び着色剤分散性の点からポリエステルのモノマーがより好ましい。

【0011】 ポリエステルのモノマーとしては、2価以上のアルコール成分と、2価以上のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸低級アルキル（炭素数1～3）エステル等のカルボン酸成分が用いられる。

【0012】 好ましい2価のアルコール成分は、ビスフェノールAのアルキレン（炭素数2又は3）オキサイド付加物（平均付加モル数1～10）、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等である。

【0013】 好ましい3価以上のアルコール成分は、ソルビトール、1,4-ソルピタン、ペンタエリスリトール、グリセロール、トリメチロールプロパン等である。

【0014】 また、2価のカルボン酸成分としては、各種ジカルボン酸、炭素数1～20のアルキル基又はアルケニル基で置換されたコハク酸、これらの酸の無水物及びアルキル（炭素数1～3）エステル等が挙げられ、好ましくは、マレイン酸、フマル酸、テレフタル酸、アジ

ピン酸、イソフタル酸、及び炭素数2～20のアルケニル基で置換されたコハク酸である。

【0015】好ましい3価以上のカルボン酸成分は、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）及びその酸無水物、アルキル（炭素数1～3）エステル等である。

【0016】なお、分子量調整のために少量の1価のアルコール成分又は1価のカルボン酸成分が用いられてもよい。

【0017】これらのモノマーを重合する際には、反応を促進させるため、酸化ジブチル錫等のエステル化触媒を適宜使用してもよい。

【0018】また、ポリエステル・ポリアミド又はポリアミド中のアミド成分を形成するためのアミン系モノマーとしては、公知の各種ポリアミン、アミノカルボン酸、アミノアルコール、ラクタム等が挙げられ、好ましくはエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン、及びε-カプロラクタムである。

【0019】本発明において、縮合基を有するワックスは、これらの官能基を有するものであれば、特に限定されないが、植物系ワックス、モンタン酸エステルワックス及びアミドワックスからなる群より選ばれた1種以上であることが好ましい。なお、ワックスとは、炭素数10以上、好ましくは12～40の高級脂肪酸と、炭素数10以上、好ましくは12～40の高級1価もしくは2価のアルコールに代表されるアルコール又はアミンとからなるエステル又はアミドのことであり、本発明においては、これらのワックスの代わりにその加水分解物や、ワックスとその加水分解物の混合物を用いてもよい。なお、ワックスの加水分解物としては、例えば、縮合基含有ワックスを構成するカルボン酸、アルコール又はアミン等が挙げられる。

【0020】植物系ワックスとしては、例えば、「カルナバワックス 1号 パウダー」、「キャンデリラワックス」（以上、（株）加藤洋行輸入）、「ホホバ油」、「水添ホホバ油」（以上、香栄興産（株）製）、「R-WAX」（小倉合成工業（株）製）、「ライスワックス No. 1」、「ライスワックス RX-100」、「ライスワックス L-301-J」、「ライスワックス F-1」、「ライスワックス M-200」、「木蠟」（以上、（株）野田ワックス製）、「Generol 122」（ヘンケル白水（株）輸入）等の市販品が挙げられる。

【0021】モンタン酸エステルワックスは、一般に、一般式（I）：

【0022】

【化1】

$$\text{R}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_1 \quad (\text{I})$$

【0023】（式中、Rは炭素数2～31のアルキル基、nは5以上の数を示す）で表される構造式を有し、

例えば、「エステルワックスE」、「エステルワックスX22」、「エステルワックスF」、「エステルワックスKP」、「エステルワックスKP301」、「エステルワックスKPS」、「エステルワックスKSL」、「エステルワックスKSS」、「エステルワックスKFO」、「エステルワックスU」、「エステルワックスVP CSnew」、「エステルワックスKST」（以上、ヘキスト社製）等の市販品が挙げられる。

【0024】アミドワックスとしては、例えば、「レオマイドS-2310」、「レオマイドS-6500」、「レオマイドS-2600」、「レオマイドS-4500」、「レオマイドS-6800」（以上、花王（株）製）等が挙げられる。

【0025】縮合基を有するワックス及びその加水分解物の樹脂製造時の使用量は、縮重合系樹脂のモノマー100重量部に対して、後添されるワックスとの相溶性の観点から、0.5重量部以上、好ましくは1重量部以上、耐ブロッキング性の観点から、50重量部以下、好ましくは30重量部以下であることが望ましい。

【0026】樹脂の軟化点は50～80℃、ガラス転移点は40～80℃であることが、耐ブロッキング性及び低温定着性の点から好ましい。

【0027】本発明の電子写真用トナーは、このようにして得られる樹脂よりなる本発明の結着剤を含有したトナーである。

【0028】本発明の電子写真用トナーは、混練粉砕法、スプレイドライ法、重合法等の従来より公知の方法により製造することができる。例えば、結着剤、着色剤、添加剤等をボールミル等の混合機で均一に混合した後、密閉式ニーダー又は1軸もしくは2軸の押出機等で熔融混練し、冷却、粉砕、分級する方法が挙げられるが、さらに、得られたトナーの表面に流動化剤等を必要に応じて添加してもよい。なお、添加剤としては、荷電制御剤、フェライト等の磁性体、導電性調整剤、体質顔料、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、離型剤等が挙げられる。トナーの平均粒子径は、通常、5～15 μm程度であることが好ましい。

【0029】本発明の電子写真用トナーには、離型剤としてワックスが添加含有されていることが好ましい。本発明の電子写真用トナーに用いられる結着剤を構成する樹脂はワックス変性樹脂であるため、添加されるワックスとの相溶性に著しく優れ、結着剤に多量のワックスを添加、混合しても、結着剤中に均一に分散させることができるためである。

【0030】本発明の電子写真用トナーに用いられる離型剤としてのワックスは、例えば、オレフィン系ワックス、パラフィン系ワックス等でもよいが、相溶性をより高める観点から極性基を有するワックス、特に結着剤の変性に用いられたワックスと同じ縮合基を有するワックスが好ましい。該ワックスは、結着剤100重量部に

対して、耐オフセット性向上の観点から、5重量部以上、好ましくは10重量部以上、現像剤の寿命の観点から、50重量部以下、好ましくは30重量部以下添加されるのが好ましい。

【0031】本発明の電子写真用トナーは、磁性体微粉末を含有するときは単独で現像剤として、また磁性体微粉末を含有しないときは非磁性一成分系現像剤として、もしくはキャリアと混合して二成分系の現像剤として用いられる。

【0032】

【実施例】実施例に記載されているガラス転移点、酸価及び軟化点は、以下に示す方法に従って測定した。

【0033】〔ガラス転移点〕示差走査熱量計（セイコー電子工業社製、DSC210）を用いて昇温速度10℃/分で測定する。

【0034】〔軟化点〕高化式フローテスター（島津製作所製、CFT-500）を用い、試料の半分が流出する温度を軟化点とする（試料：1g、昇温速度：6℃/分、荷重：20kg/cm²、ノズル：1mmφ×1mm）。

【0035】実施例1

ポリオキシプロピレン（2.2）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン2450g、イソドデセニル無水コハク酸185g、テレフタル酸980g、ジブチル錫オキシド8g、及び植物系ワックス（「カルナバワックス 1号 パウダー」、（株）加藤洋行輸入）181g（モノマー100重量部に対して5重量部）を、窒素雰囲気下、230℃で反応させ、ASTM E28-67に準拠した軟化点が110℃に達したとき、反応を終了した。得られた樹脂を樹脂Aとする。樹脂Aのガラス転移点は55.0℃、軟化点は107℃であった。

【0036】実施例2

ポリオキシプロピレン（2.2）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン1700g、ポリオキシエチレン（2.2）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン700g、アジピン酸80g、イソフタル酸725g、1，2，4-ベンゼントリカルボン酸310g、ジブチル錫オキシド9g、及びモンタン酸エステルワックス（「エステルワックスE」、ヘキスト社

製）351g（モノマー100重量部に対して10重量部）を、窒素雰囲気下、230℃で反応させ、ASTM E28-67に準拠した軟化点が120℃に達したとき、反応を終了した。得られた樹脂を樹脂Bとする。樹脂Bのガラス転移点は52.5℃、軟化点は145℃であった。

【0037】実施例3

ポリオキシプロピレン（2.2）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン2200g、ポリオキシエチレン（2.2）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン230g、テレフタル酸1050g、イソドデセニル無水コハク酸95g、及びジブチル錫オキシド9gを、窒素雰囲気下、230℃で反応させ、テレフタル酸の粒が消失したことを確認した後に、植物系ワックス（「カルナバワックス 1号 パウダー」、（株）加藤洋行輸入）429g（モノマー100重量部に対して12重量部）を添加し、ASTM E28-67に準拠した軟化点が115℃に達したとき、反応を終了した。得られた樹脂を樹脂Cとする。樹脂Cのガラス転移点は53.0℃、軟化点は105℃であった。

【0038】比較例1

実施例1において、植物系ワックスを使用しなかった以外は実施例1と同様にして樹脂Dを得た。樹脂Dのガラス転移点は60℃、軟化点は112℃であった。

【0039】比較例2

実施例2において、モンタン酸エステルワックスを使用しなかった以外は実施例2と同様にして樹脂Eを得た。樹脂Eのガラス転移点は58℃、軟化点は148℃であった。

【0040】トナー製造例

樹脂A～Eを結着剤として用い、表1に示す組成比（重量比）の材料をヘンシェルミキサーで予備混合し、2軸押出機で混練し、冷却後、粉碎、分級工程を経て、平均粒子径8μmの未処理トナーを得た。得られた未処理トナー100重量部に疎水性シリカ（ワッカーケミカル社製、H-2000）0.1重量部をヘンシェルミキサーで混合付着させて、トナー1～4及び比較トナー1、2を得た。

【0041】

【表1】

	ト ナ ー				比較トナー	
	1	2	3	4	1	2
樹 脂 A	100		100			
樹 脂 B		100				
樹 脂 C				100		
樹 脂 D					100	
樹 脂 E						100
カーボンブラック「#44」 ¹⁾	7	7	7	7	7	7
ネントロン S-34 ²⁾	2	2		2	2	2
ネントロン N-07 ²⁾			2			
カルバワックス ³⁾	10			20	10	
エステルワックスE ⁴⁾		10	10			10

- 1) 三菱化学（株）製
- 2) オリエント化学工業（株）製
- 3) （株）加藤洋行輸入
- 4) ヘキスト社製

【0042】試験例1

トナー1～4及び比較トナー1、2各々39重量部とステレン・メチルメタクリレート樹脂で被覆された球形フエライト粉（平均粒子径100 μ m）1261重量部とを混合して、それぞれの現像剤を得た。続いて、トナー1、2、4及び比較トナー1、2の現像剤には、アモルファスセレンの感光体を、またトナー3の現像剤には、有機光導電体の感光体を搭載した市販の電子写真複写機（定着ローラーの回転速度を255mm/秒に設定し、定着装置中のヒートローラー温度を可変にし、オイル塗布装置を除去したもの）を用いて、それぞれの画像出し

を行い、耐刷性を評価した。

【0043】〔耐刷性〕常温常湿〔23℃、相対湿度（RH）50%〕及び高温高湿〔35℃、RH85%〕下での50万枚耐刷を行い、帯電量及び画質の変化を評価した。なお、帯電量は、ブローオフ法による帯電量測定器（エッピング社製、Q/mメーター）を用いて測定し、画質は目視で評価した。それぞれの結果を表2に示す。

【0044】

【表2】

	初期トナーの 帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	帯電量変化 ($\mu\text{C/g}$)		画 質	
		常温常湿	高温高湿	常温常湿	高温高湿
トナー 1	-18.5	0	+1	50万枚目 も良好	50万枚目 も良好
トナー 2	-19.3	+1	+1	50万枚目 も良好	50万枚目 も良好
トナー 3	+17.9	-2	-3	50万枚目 も良好	50万枚目 も良好
トナー 4	-20.2	+1	+1	50万枚目 も良好	50万枚目 も良好
比較トナー 1	-17.3	+10	+15	3万枚で 地汚れ発生	5千枚で 地汚れ発生
比較トナー 2	-18.5	+11	+17	1万枚で 地汚れ発生	2千枚で 地汚れ発生

【0045】また、トナー1～4は、定着性（画像濃度、定着温度域）にも優れていた。

【0046】

【発明の効果】本発明により、ワックスとの相溶性に優

れた結着剤を提供することが可能となった。そのため、該結着剤を含有した電子写真用トナーは、耐刷性にも優れている。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AB02 CA08 CA09
CA14 EA07
4J001 DA01 DA03 EA06 EB04 EB06
EB08 EB36 EB37 EB67 EC05
EC08 EC47 EC48 ED05 ED06
ED08 ED15 ED46 ED57 EE30A
EE53A JA20 JB50
4J029 AA01 AB01 AC02 AD05 AD07
AE13 AE18 BA02 BA03 BA08
BB13A BD10 BF23 CA04
CA06 CB03A CB05A CB06A
FC01 FC03 FC05 FC08 FC35
FC36 GA13 GA14 JE182